

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9813

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)IntCl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/08	CEV	9268-4F		
C 0 8 L 27/06	LEV	9166-4 J		
// (C 0 8 L 27/06				
33: 10)		7921-4 J		
27: 06				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-192878

(22)出願日 平成4年(1992)6月26日

(71)出願人 000224949

徳山積水工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 東川 清司

山口県新南陽市西辨町5-39

(72)発明者 中里 克大

山口県新南陽市河内町7-30

(74)代理人 弁理士 酒井 正美

(54)【発明の名称】 発泡用塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 加熱すると均一微細に発泡し、しかも熱安定性と耐候性のよい塩化ビニル系樹脂組成物を提供しようとするものである。

【構成】 塩化ビニル系樹脂にメタクリル酸エステル系樹脂と熱分解型発泡剤とを特定の割合で加えた組成物において、熱分解型発泡剤として重炭酸塩だけを用い、しかも粒径を10ミクロン以下の微細なものとして加えたことを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂100重量部に、5-20重量部のメタクリル酸エステル系樹脂と、0.1-10重量部の熱分解型発泡剤とを加えてなる発泡用塩化ビニル系樹脂組成物において、熱分解型発泡剤として重炭酸塩だけを用い、しかも重炭酸塩の粒径を実質的に10ミクロン以下の微細なものとしたことを特徴とする、発泡用塩化ビニル系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、発泡用塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。この発明に係る樹脂組成物は、これを加熱して発泡させると、熱安定性が良好でしかも均一微細に発泡した良質の発泡体を与える、という利点を持ったものである。

## 【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂に、メタクリル酸エステル系樹脂と、熱分解型発泡剤とを配合した発泡用塩化ビニル系樹脂組成物は、既に知られている。それは特公昭63-9540号公報に記載されている。

【0003】上記の公報は、熱分解型発泡剤として有機の発泡剤と無機の発泡剤とを併用することを薦めている。その理由は、有機発泡剤だけを用いて塩化ビニル系樹脂を発泡させようとすると、塩化ビニル系樹脂の熱安定性が損なわれ、得られた発泡体が熱分解を起こして着色するからであり、他方、無機発泡剤だけを用いて発泡させようとすると、気泡が粗くなって外観が悪くなるばかりでなく、強度も劣るものとなるからだと言うのである。そのほか、有機発泡剤を用いると、塩化ビニル系樹脂の耐候性が低下して、得られた発泡体が使用中に着色したり劣化することになる。

【0004】しかし、有機発泡剤と無機発泡剤とを併用しても、有機発泡剤を用いている限り、有機発泡剤が塩化ビニル系樹脂の熱安定性と耐候性を低下させることに変わりはない。従って、特公昭63-9540号公報の教示する発泡用塩化ビニル系樹脂組成物は、なお熱安定性と耐候性が悪いという欠点を持っていた。だから、得られた発泡体は使用中にも着色し劣化することを避け得なかった。ただ、無機発泡剤を併用しているために、有機発泡剤は少量の使用で足りるので、熱安定性及び耐候性の悪いことが以前のように顕著に現れないというだけである。従って、熱安定性及び耐候性を改良する必要があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上述のような欠点を改良し、熱安定性と耐候性の良好な発泡用塩化ビニル系樹脂組成物を提供しようとするものである。すなわち、塩化ビニル系樹脂組成物を加熱したとき、組成物が発泡剤によって均一微細に発泡し、しかも熱安定性と耐候性のよい塩化ビニル系樹脂組成物を提供

2

しようとするものである。

## 【0006】

【課題解決のための手段】この発明者は、発泡剤として加熱分解型の有機発泡剤の使用をやめ、代わりに加熱分解型の無機発泡剤だけを用いて、塩化ビニル系樹脂を発泡させることを試みた。また、この発明者は、無機発泡剤の中から重炭酸塩を選び、これを塩化ビニル系樹脂に混合して発泡させることを繰り返し、得られた発泡体の物性を検討した。

10 【0007】その過程で、この発明者は重炭酸塩を細かく粉砕して用いると、重炭酸塩が塩化ビニル系樹脂を均一微細に発泡させるに至ることを見出した。すなわち、これまでは市販されている重炭酸塩をそのまま篩でふるって微細な粒子を選び出し、これを用いて来ただけであったが、これをさらに粉砕して細かい粒子を選んでこれを発泡剤として用いた。例えば、市販の重炭酸ソーダは、細かい粉末でも15~30ミクロンの粒径を持つに過ぎない。ところが、これを粉砕して、粒径が0.1~5ミクロンの微細な粒子として、これを塩化ビニル系樹脂に混合して発泡用樹脂組成物とすると、これを加熱して得られる発泡体は、気泡が均一微細となって、しかも樹脂は熱分解が起こりにくく熱安定性が良好となることを見出した。この発明はこのような知見に基づいて完成されたものである。

20 【0008】特公昭63-9540号公報は、発泡用塩化ビニル系樹脂組成物に充填剤を配合すべきことを教え、その充填剤は粒径を1.5ミクロン以下にするのが好ましいとし、実施例では平均粒径0.8ミクロンの炭酸カルシウムを用いている。充填剤は、塗料などに使用される関係で微細なものが古くから提供されて来た。ところが、重炭酸塩のような発泡剤は充填剤と全く違って、塗料などに向けられるものでなく、従って微細にする必要がなく、微細にしたのでは却って分解の危険があるため、微細にしたものは市販されなかった。

30 【0009】この発明は、特公昭63-9540号公報の教示に従い、微細にした無機発泡剤のほかに、塩化ビニル系樹脂にメタクリル酸エステル系樹脂を加えて、塩化ビニル系樹脂を発泡し易くする。また、この発明は、上記公報が教えるように、必要に応じて充填剤を加えてもよいが、これは必ずしも必要でない。

40 【0010】この発明は、塩化ビニル系樹脂100重量部に、5-20重量部のメタクリル酸エステル系樹脂と、0.1-10重量部の熱分解型発泡剤とを加えてなる発泡用塩化ビニル系樹脂組成物において、熱分解型発泡剤として重炭酸塩だけを用い、しかも重炭酸塩の粒径を実質的に10ミクロン以下の微細なものとしたことを特徴とする、発泡用塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

50 【0011】この発明で用いることのできる塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルの単独重合体のほか、塩化ビニル

3

と他の単量体との共重合体、及び塩化ビニルを含まない他の重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものを含んでいる。上記の他の単量体は、例えば酢酸ビニル、エチレンなどであり、上記の塩化ビニルを含まない他の重合体は、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などである。

【0012】塩化ビニル系樹脂の重合体は、600-1000の平均重合度を持つことが好ましい。その理由は、平均重合度が1000を超えると、一般に溶解粘度が高くなって、発泡を均一に行うことが困難となるからである。逆に、平均重合度が600未満になると、発泡させ易い利点はあるが、発泡後に収縮し結果として高倍率の発泡体を得ることが困難となるからである。

【0013】この発明では、塩化ビニル系樹脂にメタクリル酸エステル系樹脂を加える。メタクリル酸エステル系樹脂としては、メタクリル酸エステルの単独重合体のほか、メタクリル酸エステルと他の単量体との共重合体をも用いることができる。メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートを用いることができる。他の単量体としては、エチルアクリレート、アクリルニトリル等を用いることができる。上述の共重合体中では、メタクリル酸エステルの占める割合が他の単量体よりも多いことが必要とされる。

【0014】メタクリル酸エステル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、5-20重量部の割合で加える。そのうちでも好ましいのは7-13重量部である。このような割合でメタクリル酸エステル系樹脂を加えると、塩化ビニル系樹脂は発泡するに適した溶解粘度を持つに至り、よく発泡して小さな気泡を生成するとともに、一旦生成した気泡が簡単に潰れなくなる。

【0015】この発明では、発泡剤として熱分解型の無機発泡剤だけを用い、しかも無機発泡剤としては主として重炭酸塩だけを用いる。用いることのできる重炭酸塩は、重炭酸ソーダ、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム等である。その量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し0.1-10重量部の割合とする。このような割合に限定する理由は、0.1重量部未満では発泡が充分に行われず、逆に10重量部を超えると、組成物の熱安定性が悪化するからである。

【0016】この発明の最も特徴とするのは、重炭酸塩の粒径を実質的に10ミクロン以下の微細なものとして用いるという点である。このような微細な粒径の重炭酸塩は市販されていない。現在市販されている重炭酸塩は粒径が15-30ミクロンの範囲内にある。従って、この発明で用いることのできる重炭酸塩にするには、市販の重炭酸塩を超微粉碎して、その中から10ミクロン以下の粒径のものを選んで、使用しなければならない。

【0017】重炭酸塩を10ミクロン以下の粒径の微粒子に粉碎するには、ボールミルによることもできるが、好ましいのはマイクロナイザー、ジェットオーマイ

4

ザー、レイモンドミルなどを用いることである。このうち、マイクロナイザーは横型の浅い円筒状の粉碎室内部にジェット気流を吹き込み、旋回流に粒子を乗せて繰り返し粉碎を行い、中心部より粉碎された粒子を気流とともに取り出す装置である。また、ジェットオーマイザーは、整型ドーナツ状の管の下部に粉碎用ノズルをつけ、フィーダーより供給した粒子を繰り返し循環させつつ粉碎を行い、上部から取り出すものである。レイモンドミルは、高速度で回転する縦軸に取り付けられた棒状ハンマーに粒子を衝突させ、その衝撃によって粒子を粉碎し、粉碎物をファンによって上昇させるとともに遠心力によって分級するものである。こうして実質的に10ミクロン以下の微細な重炭酸塩が得られる。

【0018】重炭酸塩の粒径を10ミクロン以下に限定した理由は、次のとおりである。すなわち、粒径を10ミクロン以上にしたのでは、従来技術と同様に、生成する気泡が粗くなって、気泡を微細にすることができないからである。なお粒径を0.1ミクロン以下にすると粒子同志の凝集力が高まり、従って塊となり易くて却って大きな気泡を生じ勝ちになるが、これは粉碎をよく乾燥した条件下で行うことによって解決できる。粒径10ミクロン以下という中では1-5ミクロン、とくに1-3ミクロンとすることが好ましい。

【0019】上述のようにして得られた微細な重炭酸塩を、メタクリル酸エステル系樹脂とともに塩化ビニル系樹脂に配合する。その配合割合は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して重炭酸塩を0.1-10重量部とする。その範囲内では重炭酸塩の配合量が多いほど、得られる樹脂組成物は高倍率に発泡する傾向を持っている。そのうちでは、重炭酸塩の配合割合を0.5-5重量部とするのが好ましく、とくに0.5-3重量部とすることが最も好ましい。

【0020】この発明に係る組成物は、上に述べたもののほか、充填剤を配合することができる。充填剤の配合割合は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し3-15重量部とする。充填剤としては炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカなどを用いることができる。充填剤は、微細な粒子とすることが好ましく、具体的に云えば3ミクロン以下のものとして用いることが好ましい。

【0021】そのほか、この発明に係る組成物は、塩化ビニル系樹脂の加工の際に一般に用いられている可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤などを添加することができる。

【0022】この発明に係る組成物を作るには、上述の配合物を押出機に入れ、押出機内で加熱して樹脂等と発泡剤とをよく混練したのち、押出成形することが好ましい。この組成物を使用し易い形にするには、押出成形した物をベレット状にするのが好ましい。

【0023】この発明に係る組成物は、これを加熱して発泡用にして、初めてその特色を発揮する。発泡用に

供するには、上記の組成物を再び押出機に入れ、熔融して所望の形に成形して発泡成形体としてもよいが、上述の配合物をこの発明に係る組成物にすると同時に、所望の形に成形して発泡成形体とすることが好ましい。

【0024】発泡成形体とする場合に、この発明に係る組成物が最もよく特色を発揮するのは、セルカ法による発泡成形体の製造である。セルカ法とは、押出機の金型から出た発泡性樹脂を直ちにトンネル状通路に入れ、トンネル状通路を外がわから冷却して、発泡性樹脂がトンネル状通路内を通過する間に、表面を規制しつつ表面から冷却して発泡体の表面に非発泡の皮を形成し、内部だけを発泡させて成形体とする方法である。

【0025】

【発明の効果】この発明に係る組成物は、塩化ビニル系樹脂100重量部に、5-20重量部のメタクリル酸エステル系樹脂と0.1-10重量部の熱分解型発泡剤とが加えられているので、これが加熱されると、発泡剤が分解してガスを発生し、樹脂が発泡することとなるが、このとき塩化ビニル系樹脂にメタクリル酸エステル系樹脂が、上記の割合で配合されているので、全体として発泡に適した粘度を持つこととなり、従って円滑に発泡する。また、この発明の組成物は、熱分解型の発泡剤として重炭酸塩だけを含まれているので、有機発泡剤を含まないために熱安定性がよく、従って発泡体に樹脂の分解による着色や劣化を生じない。その上に、重炭酸塩の粒径を実質的に10ミクロン以下の微細なものとしたので、発泡が均一微細に行われ、従って重炭酸塩による従来の発泡体とは違って良質の発泡体を得ることができる。この発明は、このような利益をもたらすものである。

【0026】以下に、実施例と比較例とを挙げて、この発明に係る組成物のすぐれている所以を具体的に明らかにする。以下で、単に部と云うのは重量部の意味である。

【0027】また、発泡体とするには、口径50mmで、異方向ツインコニカル型3条スクリュウの押出機に入れ、C1が140℃、C2が150℃、C3が155℃、C4が150℃、ADが155℃、D1が155℃、D2が155℃で、金型として平板中空のものを用いて押出成形し、得られた成形体について外観とセル(気泡)の大きさを測定した。

【0028】セルの大きさは、上記の成形体を液体窒素に入れ、衝撃を加えて切断し、得られた断面に現れたセルの大きさを走査電子顕微鏡で測定した。

【0029】熱安定性は、樹脂に重炭酸塩を配合したものをロールに供給し、ロール温度を180℃としてロール練りし、ロールに巻き付いたシート状の樹脂を3分ごとに取り出して、シートの色差を測定し、色差が2以上となるまでの経過時間(分)をもって、熱安定性の尺度とした。従って熱安定性は分を表す数字の大きい程良いこととなる。

【0030】耐候性は、岩崎電気社製の光源メタルハラ

イドランプSUV-W13を用いて、バックパネル温度を63℃として、照射8時間、結露4時間を1サイクルとして、3サイクル目の色差( $\Delta E$ )を測定した。従って、耐候性は色差を表す数字の小さい程良好である。

【0031】

【実施例1】塩化ビニル系樹脂として平均重合度が600のポリ塩化ビニル100部に、ポリメチルメタクリレート8部と、粒径が0.1ミクロンの炭酸カルシウム(充填剤)5部と、オクチル錫メルカプト(安定剤)2部と、平均粒径が3ミクロンの重炭酸ソーダ1.2部とを加えて、この配合物とした。

【0032】この配合物について、さきに述べた方法で熱安定性、外観などを測定した。熱安定性は15分であり、耐候性 $\Delta E$ は2であり、外観は良好で、セルの大きさは350ミクロンであった。従って、この組成物は均一微細に発泡する性質を持ち、しかも熱安定性の良好なものであった。

【0033】

【実施例2】この実施例では、塩化ビニル系樹脂として平均重合度600のポリ塩化ビニルの代わりに、平均重合度が800のポリ塩化ビニル100部を用いることとした以外は、実施例1と全く同様にして配合物を作った。

【0034】この配合物について、実施例1と全く同様にして物性を測定したところ、熱安定性は18分で、耐候性 $\Delta E$ は1.8であり、外観は実施例1のものよりも優れていて優良と判断され、セルの大きさは300ミクロンであって、総じて実施例1よりも一層すぐれたものであった。

【0035】

【実施例3】この実施例では、塩化ビニル系樹脂として平均重合度が1000のポリ塩化ビニル100部を用いることとした以外は、実施例1と全く同様にして配合物を作った。

【0036】この配合物について、実施例1と全く同様にして物性を測定したところ、熱安定性は18分であり、耐候性 $\Delta E$ は1.8で、外観は優良であり、セルの大きさは300ミクロンであって、総じて実施例1のものよりもすぐれていた。

【0037】

【実施例4】この実施例では、塩化ビニル系樹脂として、エチレン含有量が8重量%で平均重合度が1000の塩化ビニル共重合体100部を用いることとした以外は、実施例1と全く同様にして配合物を作った。

【0038】この配合物について、実施例1と全く同様にして物性を測定したところ、熱安定性は15分であり、耐候性 $\Delta E$ は1.8であって、外観は良好で、セルの大きさは400ミクロンであって、発泡用組成物としてすぐれたものであった。

【0039】

7

【実施例5】この実施例では、塩化ビニル系樹脂として平均重合度が800のポリ塩化ビニルを用い、重炭酸ソーダとして平均粒径が約1ミクロンの微細粒子を1.2部用いることとした以外は、実施例1と全く同様にして配合物を作った。

【0040】この配合物について、実施例1と全く同様にして物性を測定したところ、熱安定性は18分であり、耐候性 $\Delta E$ は1.8であって、外観は良好であり、セルの大きさは350ミクロンであって、発泡用組成物としてすぐれたものであった。

【0041】

【実施例6】この実施例では、塩化ビニル系樹脂として平均重合度が800のポリ塩化ビニルを用い、重炭酸ソーダとして平均粒径が10ミクロンの微細粒子を1.2部用いることとした以外は、実施例1と全く同様にして配合物を作った。

【0042】この配合物について、実施例1と全く同様にして物性を測定したところ、熱安定性は18分であり、耐候性 $\Delta E$ は1.8であって、外観は良好であり、セルの大きさは350であって、発泡用組成物としてすぐれたものであった。

【0043】

8

【比較例1】この比較例では、塩化ビニル系樹脂として平均重合度が800のポリ塩化ビニルを用い、重炭酸ソーダとして粒径が20-30ミクロンのものを1.2部用いることとした以外は、実施例1と全く同様にして配合物を作った。

【0044】この配合物について、実施例1と全く同様にして物性を測定したところ、熱安定性は18分であり、耐候性は $\Delta E$ が1.8であって、何れも優秀であったが、気泡が粗大であって外観が悪く、セルの大きさは500ミクロン以上であった。

【0045】

【比較例2】この比較例では、塩化ビニル系樹脂として平均重合度が800のポリ塩化ビニル100部を用い、加熱分解型の無機発泡剤として粒径が15ミクロンの重炭酸ソーダ1.2部と、加熱分解型の有機発泡剤としてアゾジカーボンアミド0.2部とを併用することとし、それ以外は実施例1と全く同様にして配合物を作った。

【0046】この配合物について実施例1と全く同様にして物性を測定したところ、セルの大きさは200ミクロンで均一微細に発泡しており、外観は優良であったが、熱安定性は3分で既に $\Delta E$ が2以上となり、耐候性は $\Delta E$ が8であって、良好でなかった。